

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 47/565

C07C 45/32

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00118977.8

[43]公开日 2001 年 10 月 31 日

[11]公开号 CN 1319581A

[22]申请日 2000.9.6 [21]申请号 00118977.8
[71]申请人 吉林省石油化工设计研究院
地址 130021 吉林省长春市人民大街 113 号
[72]发明人 蔡治国 杨文库 张志刚

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

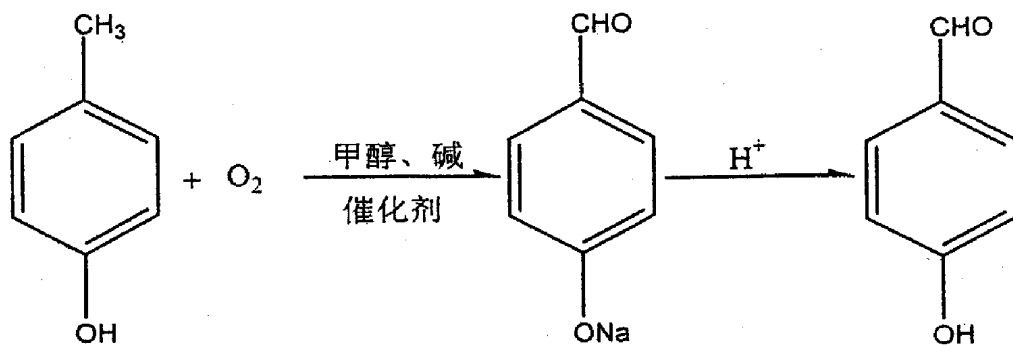
[54]发明名称 对羟基苯甲醛的制备方法

[57]摘要

本发明属于对羟基苯甲醛的合成方法,该方法以对甲酚为原料,催化剂选用钴螯合物,催化剂经固载后,可重复使用,并具有活性高、选择性好等特点。氧化剂选用氧气或空气,反应在无水一元醇的碱性溶液中进行,选择铜(Ⅱ)、铈(Ⅳ)、镍(Ⅱ)的无机盐中的一种作为助催化剂,对甲酚转化率>97.0%,以原料对甲酚计算,产品收率80%~87%,对羟基苯甲醛选择性>82%,粗产品经重结晶,得纯度>98%对羟基苯甲醛。

ISSN 1008-4274

1. 一种对羟基苯甲醛的制备方法，其特征在于以对甲酚为原料，将其溶解在苛性碱的醇溶液中，投料的重量比为对甲酚：碱：溶剂：催化剂=10.8:6~24:32~86.4:0.0216~0.55，催化剂选择的钴螯合物是酞菁钴(II)、双核酞菁钴(II)、酞菁钴(II)磺酸盐、双核酞菁钴(II)磺酸盐其中的一种，在氧化反应中，钴螯合物加入的量，为原料对甲酚的0.2%~5.1%；将催化剂固定在载体上，载体选择活性炭，活性炭浸渍在钴螯合物的碱性水溶液中，投料重量比为水：钴螯合物：活性炭：氢氧化钠=100:0.25~5.0:10~50:0.5~2.0，将混合液加热至60~105℃，搅拌0.5~3小时，冷却至室温过滤，滤饼在105~180℃干燥3~10小时，备用；溶剂选择无水一元醇，具体为甲醇、乙醇、异丙醇中的任一种，最好是甲醇，碱选择碱金属氢氧化物，为氢氧化钠或氢氧化钾，最好是氢氧化钠；助催化剂投料重量比为对甲酚：助催化剂=10.8:0.00108~0.54，助催化剂选择过渡金属和稀土金属的无机盐，具体为铜(II)、铈(IV)、镍(II)的无机盐中的一种；对甲酚的氧化反应在氧存在的条件下进行，氧化气体选择纯氧、空气或空气和氧气的混合物；反应液在搅拌下通氧反应8~15小时，反应温度在55~80℃之间，反应体系的绝对压力为0.005~0.401Mpa；反应过程如下：



反应结束后,将反应液过滤,滤饼用甲醇洗 2-5 次,至洗液无色,再用 0.5%~10%的苛性碱水溶液洗至洗液无色,过滤并抽干滤饼,滤饼为回收的催化剂,在 105~180℃干燥 3~10 小时,备用;滤液加水稀释,加热至 55~60℃减压蒸馏,真空度 0.07~0.095MPa,回收溶剂甲醇,残液冷却到 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 结晶,过滤出结晶,用水溶解,再用 3.5N 稀盐酸将溶液中和至 $\text{pH}=3\sim 5$,冷却至 $\leq 10^{\circ}\text{C}$ 过滤,滤饼干燥,得到对羟基苯甲醛粗产品,对甲酚转化率 $>97.0\%$,以原料对甲酚计算,产品收率 80%~87%,对羟基苯甲醛选择性 $>82\%$,粗产品经重结晶,得纯度 $>98\%$ 对羟基苯甲醛。

2. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于催化剂选择的钴螯合物是酞菁钴(II)。

3. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于催化剂选择的钴螯合物是双核酞菁钴(II)。

4. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于催化剂选择的钴螯合物是酞菁钴(II)磺酸盐。

5. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于催化剂选择的钴螯合物是双核酞菁钴(II)磺酸盐。

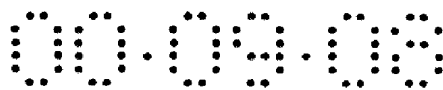
6. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于溶剂选择无水甲醇。

7. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于碱选择氢氧化钠。

8. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于助催化剂选择铜(II)。

9. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于助催化剂选择铈(IV)。

10. 如权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于助催化剂选择镍(II)。



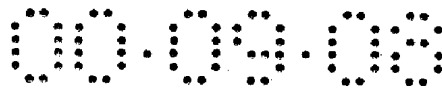
说明书

对羟基苯甲醛的制备方法

本发明属于对羟基苯甲醛的制备方法。

对羟基苯甲醛是一种十分重要的精细化工中间体。由于其苯环上带有一个羟基和一个醛基，性质十分活泼，通过它可以合成许多种物质，广泛应用于农药、香料、医药、液晶及电镀等行业中。工业上合成对羟基苯甲醛的方法很多，过去大多以苯酚为原料，如美国的道化学公司采用的 Reimer-Tiemann 法 (U. S. Pat. 3365500)，日本精细化学公司等采用的 Gatterman-Adlams 法 (中国《广东化工》1990 年第四期)。采用这些方法对羟基苯甲醛的收率只有 50%~70%，并存在异构体分离困难及氰化物毒性等问题。八十年代后，一些国家开发了以对甲酚为原料合成对羟基苯甲醛的方法，该法工艺流程短、污染小。技术开发的重点是氧化催化剂。催化剂主要使用钴、镍、铁等的有机物和无机盐，对羟基苯甲醛的收率 40%~80%，但催化剂很难回收重复使用。1990 年，美国专利 4978802，报道了一种以对甲酚及对甲酚衍生物为原料，经催化氧化合成芳香醛的方法。该方法使用的催化剂为钴的络合物，能够回收重复使用，芳香醛粗产品收率 31.1%~85.8%。但该专利没有提供一个完备的催化剂负载、回收、重复使用的方法，产品对羟基苯甲醛中含有副产物没有被分离。

本发明的目的是提供一种对羟基苯甲醛的制备方法，该方法以对甲酚为原料，经催化氧化制得对羟基苯甲醛，主催化剂分别选用双核酞菁钴



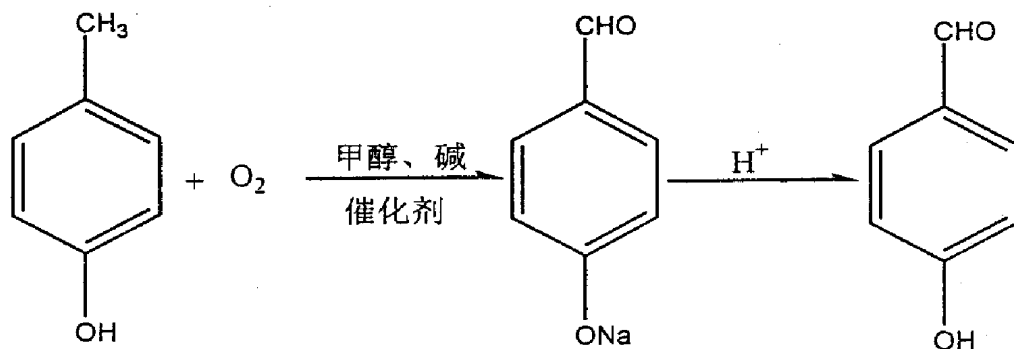
(II)、双核酞菁钴(II)磺酸盐、酞菁钴(II)、酞菁钴(II)磺酸盐。

催化剂经固载,可回收重复使用,并具有活性高、寿命长、选择性好的特点。氧化剂选用氧气或空气,反应在无水电醇的碱性介质中进行,并加入一定量助催化剂,提高对羟基苯甲醛的收率。

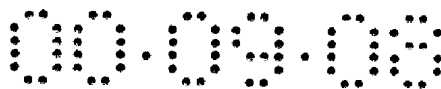
本发明试图找到一种催化剂,在对甲酚的氧化反应中,具有结构稳定,活性高,选择性好,可以回收重复使用的特点。催化剂选择二价钴的螯合物较其钴盐更易与氧结合,且结构相当稳定,催化活性更高。酞菁钴(II)、双核酞菁钴(II)、酞菁钴(II)磺酸盐、双核酞菁钴(II)磺酸盐是一类钴螯合物,在本发明中,由于其难溶于氧化反应使用的介质溶剂,因而能够通过比较简单的方法回收重复使用,且具有相当高的催化活性和选择性。为了进一步提高催化剂的活性,在反应体系中加入一定量的铜(II)、铈(IV)、镍(II)的无机盐,作为助催化剂。

本发明以对甲酚为原料,将其溶解在苛性碱的醇溶液中,投料的重量比为对甲酚:碱:溶剂:催化剂=10.8:6~24:32~86.4:0.0216~0.55。催化剂选择的钴螯合物是酞菁钴(II)、双核酞菁钴(II)、酞菁钴(II)磺酸盐、双核酞菁钴(II)磺酸盐其中的一种,在氧化反应中,钴螯合物加入的量,为原料对甲酚的0.2%~5.1%;将催化剂固定在载体上,载体选择活性炭,活性炭浸渍在钴螯合物的碱性水溶液中,投料重量比为水:钴螯合物:活性炭:氢氧化钠=100:0.25~5.0:10~50:0.5~2.0,将混合液加热至60~105℃,搅拌0.5~3小时,冷却至室温过滤,滤饼在105~180℃干燥3~10小时,备用。溶剂选择无水一元醇,具体为甲醇、乙醇、异

丙醇中的任一种，最好是甲醇。碱选择碱金属氢氧化物，为氢氧化钠或氢氧化钾，最好是氢氧化钠。助催化剂投料重量比为对甲酚：助催化剂=10.8:0.00108~0.54，助催化剂选择过渡金属和稀土金属的无机盐，具体为铜（II）、铈（IV）、镍（II）的无机盐中的一种。对甲酚的氧化反应在氧存在的条件下进行，氧化气体选择纯氧、空气或空气和氧气的混合物。反应液在搅拌下通氧反应8~15小时，反应温度在55~80℃之间，反应体系的绝对压力为0.005~0.401MPa。反应过程如下：



反应结束后，将反应液过滤，滤饼用甲醇洗2~5次，至洗液无色，再用0.5%~10%的苛性碱水溶液洗至洗液无色，过滤并抽干滤饼，滤饼为回收的催化剂，在105~180℃干燥3~10小时，备用；滤液加水稀释，加热至55~60℃减压蒸馏，真空度0.07~0.095MPa，回收溶剂甲醇，残液冷却到≤10℃结晶，过滤出结晶，用水溶解，再用3.5N稀盐酸将溶液中和至pH=3~5，冷却至≤10℃过滤，滤饼干燥，得到对羟基苯甲醛粗产品。对甲酚转化率>97.0%，以原料对甲酚计算，产品收率80%~87%。对羟基苯甲醛选择性>82%，粗产品经重结晶，通过电位滴定法测其纯度，纯度>98%。用核磁



共振法和红外光谱法检测产品，并测产品熔点。

本发明以钴螯合物为主催化剂，过渡金属化合物和稀土金属化合物为助催化剂，以对甲酚为原料合成对羟基苯甲醛。该催化剂结构稳定、活性高、选择性好，经固载后可回收重复使用。反应溶剂选用无水一元醇，氧化剂选择氧气、空气或空气和氧气的混合物。具备上述特征的本合成方法，对甲酚的转化率高，对羟基苯甲醛的收率高，生成对羟基苯甲醛的选择性好。因此采用本合成方法生产经济效益好。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：

在装有搅拌器、冷凝管、氧气导管的 150 毫升反应瓶中，加入 10.8 克对甲酚、14.0 克氢氧化钠、48.0 克无水甲醇、0.32 克双核酞菁钴（II），搅拌，恒温 65℃，绝对压力 0.005MPa 下通氧气反应 13 小时，反应过程用气相色谱跟踪对甲酚的转化率为 97.9%。反应结束后，将反应液过滤，滤饼用少量甲醇洗涤 3 次，滤渣经处理后，回收催化剂。滤液加水稀释，加热到 55℃减压蒸馏，真空度 0.07MPa，回收甲醇。残液冷却至 10℃，有对羟基苯甲醛钠盐晶体产生。过滤得到的晶体，加水溶解，用 3.5N 稀盐酸中和至 pH=3，冷却到 10℃以下过滤、滤饼干燥，得到淡黄色粉末 11.6 克。电位滴定法测其对羟基苯甲醛含量为 85.6%，经计算对羟基苯甲醛收率为 81.4%，对羟基苯甲醛的选择性为 83.1%。

粗产品经重结晶，得到白色晶体，测其熔点为 115.4℃，电位滴定法测其纯度为 98.1%。

实施例 2:

在 150 毫升反应瓶中, 分别加入 10.8 克对甲酚、24 克氢氧化钾、86.4 克无水乙醇、0.55 克双核酞菁钴(II)磺酸盐, 搅拌, 恒温 80℃, 绝对压力 0.401MPa 下通入氧气反应 8 小时。反应结束后, 将反应液过滤, 滤饼用少量甲醇洗涤 2 次, 滤渣经处理后, 回收催化剂。滤液加水稀释, 加热到 60℃减压蒸馏, 真空度 0.09MPa, 回收甲醇。残液冷却至 7℃, 有对羟基苯甲醛钠盐晶体产生。过滤得到的晶体, 加水溶解, 用 3.5N 稀盐酸中和至 pH=4, 冷却 7℃过滤、滤饼干燥, 得到粗产品, 经重结晶, 得到白色晶体, 产品熔点为 117℃, 纯度为 98.2%, 对甲酚的转化率为 98.1%, 对羟基苯甲醛的收率为 83.7%, 对羟基苯甲醛的选择性为 85.3%。

实施例 3:

在 150 毫升反应瓶中, 分别加入 10.8 克对甲酚、14.0 克氢氧化钠、32 克无水甲醇、0.0216 克酞菁钴(II)磺酸盐、0.00108 克二水合氯化铜, 搅拌, 恒温 55℃, 绝对压力 0.105MPa 下通入氧气反应 15 小时。反应结束后, 将反应液过滤, 滤饼用少量甲醇洗涤 5 次, 滤渣经处理后, 回收催化剂。滤液加水稀释, 加热到 60℃减压蒸馏, 真空度 0.095MPa, 回收甲醇。残液冷却至 3℃, 有对羟基苯甲醛钠盐晶体产生。过滤得到的晶体, 加水溶解, 用 3.5N 稀盐酸中和至 pH=5, 冷却 3℃过滤、滤饼干燥, 得到的产品熔点 116℃, 纯度为 98.1%, 对甲酚的转化率为 98.9%, 对羟基苯甲醛的收率为 82.8%, 对羟基苯甲醛的选择性为 83.7%。

实施例 4:

在 150 毫升反应瓶中，分别加入 10.8 克对甲酚、14.0 克氢氧化钠、48 克无水异丙醇、0.128 克酞菁钴（II）、0.54 克硫酸镍，搅拌，恒温 65℃，绝对压力 0.105MPa 下通入氧气反应 11 小时。反应结束后按照实施例 1 的方法处理，产品熔点为 114.6℃，纯度为 98.2%，对甲酚的转化率为 97.2%，对羟基苯甲醛的收率为 80.2%，对羟基苯甲醛的选择性为 82.5%。

实施例 5:

在 200 毫升反应瓶中，将水、双核酞菁钴（II）磺酸盐、活性炭、氢氧化钠按重量比 100:2.65:30:0.5 的比例配制成混合液，然后升温至 105℃，搅拌 0.5 小时，冷却至室温，过滤，滤饼在 180℃下干燥 3 小时，制得负载型催化剂，每克活性炭负载双核酞菁钴（II）磺酸盐 0.088 克。

实施例 6:

在 200 毫升反应瓶中，将水、双核酞菁钴（II）磺酸盐、活性炭、氢氧化钠按重量比 100:0.25:10:1.5 的比例配制成混合液，然后升温至 80℃，搅拌 2 小时，冷却至室温，过滤，滤饼在 130℃下干燥 5 小时，制得负载型催化剂，每克活性炭负载双核酞菁钴（II）磺酸盐 0.025 克。

实施例 7:

在 200 毫升反应瓶中，将水、双核酞菁钴（II）磺酸盐、活性炭、氢氧化钠按重量比 100:5:50:2.0 的比例配制成混合液，然后升温至 60℃，搅拌 3 小时，冷却至室温，过滤，滤饼在 105℃下干燥 10 小时，制得负载型催化剂，每克活性炭负载双核酞菁钴（II）磺酸盐 0.100 克。

实施例 8:

在 150 毫升反应瓶中，分别加入 10.8 克对甲酚、14.0 克氢氧化钠、56 克无水甲醇、3.69 克实施例 5 制备的负载型催化剂、0.0137 克硝酸铈胺，搅拌，恒温 70℃，绝对压力 0.25MPa 下通入氧气反应 13 小时。反应结束后按照实施例 1 的方法处理反应液，滤渣用少量 5% 的氢氧化钠溶液洗 3 次，至洗液无色，经处理的滤渣在 105℃ 下干燥 10 小时，回收催化剂 3.51 克，产品熔点为 115~116℃，纯度为 98.5%，对甲酚的转化率为 99.1%，对羟基苯甲醛的收率为 86.4%，对羟基苯甲醛的选择性 87.2%。

实施例 9:

配方除加入 5.17 克实施例 6 制备的负载型催化剂外，其它同实施例 8，反应结束后按照实施例 1 的方法处理反应液，滤渣用少量 0.5% 的氢氧化钠水溶液洗 3 次至洗液无色，经处理的滤渣在 130℃ 下干燥 6 小时，回收催化剂 4.96 克。对甲酚的转化率为 98.5%，对羟基苯甲醛的收率为 82.6%，对羟基苯甲醛的选择性 83.9%。

实施例 10:

配方除加入 3.17 克实施例 7 制备的负载型催化剂外，其它同实施例 8，反应结束后按照实施例 1 的方法处理反应液，滤渣用少量 10% 的氢氧化钠水溶液洗 3 次至洗液无色，经处理的滤渣在 180℃ 下干燥 3 小时，回收催化剂 3.05 克。对甲酚的转化率为 98.9%，对羟基苯甲醛的收率为 83.1%，对羟基苯甲醛的选择性 84.0%。

实施例 11:

催化剂使用实施例 8 回收的催化剂 3.51 克，补加 0.18 克实施例 5 制

备的负载型催化剂。配方中其它组分同实施例 8，反应条件处理方法同实例 8，反应结束后回收催化剂 3.53 克，产品熔点为 116.5℃，纯度为 98.7%，对甲酚的转化率为 99.0%，对羟基苯甲醛的收率为 85.8%，对羟基苯甲醛的选择性 86.7%。

实施例 12:

配方同实施例 8，搅拌，反应温度 75℃，绝对压力 0.105MPa 下通入空气反应 15 小时。反应结束后按照实例 8 的方法处理，产品熔点为 114.6℃，纯度为 98.1%，对甲酚的转化率为 97.5%，对羟基苯甲醛的收率为 82.8%，对羟基苯甲醛的选择性为 84.9%。